QUOMODO DIASTASIS INVERTAT AMYLUM.

DISSERTATIO

QUA AD AUDIENDAM ORATIONEM PRO APERIENDA CATHEDRA

DIE XX. MENS. JANUARII
ANNI MDCCCLXXII
HORA XII

EA QUA PAR EST OBSERVANTIA

INVITAT

HENRICUS MAXIMILIANUS MAERCKER
PH. DR.

HALIS SAXONUM,
FORMIS PLOETZIANIS.

Quomodo diastasis (extracti malti) invertat amylum et dextrinum.

Quaestiones sequentibus paginis inscriptae de mutationibus, quae amylo et dextrino contingunt momento solutilium albuminosarum partium malti, pars sunt ampli operis, quod is, qui hoc refert, simul cum Dr. Ernesto Schulzio in statione, qua experimenta de rebus rusticis et chemicis fiunt, Weende-Göttingen fecit et quod ille sub titulo „studia chemica de modo alcoholis faciendi" in ephemeride de rebus rusticis mox vulgabit.

Propositum fuit, experimentis, ea de re factis, constituere partim, utrum fieri posset, efficienti diastasi in amylum, annon tota mutatio amyli in saccharum efficienti diastasi fieri posset; partim, qualia producta praeter saccharum essent et quanta ea praeter saccharum orirentur.

Disquisitionibus enim Musculi et Schwarzeri notum erat, primum efficienti diastasi in amylum praeter saccharum quantitatem quandam dextrini oriri, sed quaestiones Musculi et Schwarzeri in summis maxime discedunt, quod ratio, qua ex amylo praeter saccharum dextrinum oritur, secundum modo prolatas disquisitionnes maxime varia est.

Hic etiam dici potest, disquisitiones, Musculi in Annalibus Francogallicis Chemicis et Physicis 1860 Vol. 60, pag. 203, atque Schwarzeri in Ephemeride Chemiae practicae (red. Kolbe) 1870 nova serie Vol I. 212 exstare.

Ut ii lectorum qui secretiones chemicas minus cognoscunt, rem melius intelligant, primo ea dici potest: Si compositionem amyli signis aequivalentibus, chemice scribendi modo usitatis, dicimus, evenit formula:

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$$

ex disquisitionibus, iam prioribus annis factis, iure instituitur, amylum vi ferventis extennati acidi sulfurici aut vi solutilium, fermento similium, corporum albuminosorum, quae in germinato hordeo sunt et diastasis nominantur, primo in dextrinum se vertere, quod vero corpus qualitatibus chemicis ab amylo jam vehementer varium est, sed quod etiam compositionem amylo similem habet, itaque eadem formula

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$$

appelari potest. Demum majore vi ferventis acidi sulfurici vel diastaseos apud temperationem 60—70^0 Celsius ex dextrino saccharum oriri, duobus aequivalentibus partibus aquae additis ex aequatione

$$\underset{\text{amylum}}{C_{12}\ H_{10}\ O_{10}} + 2\ H\ O = \underset{\text{saccharum}}{C_{12}\ H_{12}\ O_{12}}$$

Tandem putaverunt, etiam diastasi amylum omnino

in saccharum mutari posse. His rebus coutradixerunt quaestiones Musculi et Schwarzeri, et ab iis momentum maximum constitutum est, dextrini formationem, vi reagentium supra dictorum, semper sequi sacchari aepualem formationem.

Atque si tantum parvae quantit ates dextrini incipienti efficientia illorum reagentium in amylum ortae erant, semper etiam eodem tempore quaedam quantitates sacchari ostendi potuerunt. Et quidem apud has rationes videbatur constans quaedam ratio inter ortum saccharum et dextrinum esse, ut putari posset, vi acidi sulfurici et diastaseos constantem quandam coniunctionem chemicam sacchari et dextrini oriri, quae maiore demum vi reagentium solvereretur et deleretur. Ad hoc rationes Schwarzeri consentiunt cum prioribus Musculi, de natura autem ortae coniunctionis sacchari et dextrini vel potius de ratione harum duarum materiarum, qua eae se conjunxerant, summae quaestorum supra dictorum maxime discedunt.

Musculus enim dicit, etiam diutius efficiente diastasi in amylum et efficiente acido sulfurico, quoad amylum non inversum adsit, amylum semper ita inverti, ut praeter unam aequivalentem sacchari partem semper duae dextrini oriantur atque ut invertatur ex aequatione.

$$\underset{\text{amylum}}{3\,C_{12}\,H_{10}\,O_{10}} + 2\,HO = \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}\,H_{10}\,O_{10}\ \text{dextrinum} \\ C_{12}\,H_{12}\,O_{12}\ \text{saccharum} \end{matrix}\right\}$$

Schwarzerus repetiit quaestiones Musculi atque summam earum non rectam inveuit, quod secretio illa aequatione prolata solum apud majorem temperationem quam 70° Celsius fieretur. Sin autem diastasim apud minorem temperationem in amylum reddiderunt efficientem (dico, Schwarzerum solum de efficiente diastasi in amylum, non etiam de ea acidi sulfurici quaesivisse) alio modo inversio facta est, ut enim aequales partes sacchari et dextrini orirentur, quod sequens aequatio profert:

$$2\ C_{12}\ H_{10}\ O_{10} + 2\ H\ O = \left.\begin{array}{l} C_{12}\ H_{10}\ O_{10}\ \text{dextrinum} \\ C_{12}\ H_{12}\ O_{12}\ \text{saccharum} \end{array}\right\}$$

Si summa quaestionum Schwarzeri vera est, sequitur, ut secundum varias temperationes eventus efficientis diastaseos in amylum maxime varius sit.
Sed venio nunc ad descriptionem quaestionum a nobis hac de re factarum, et antea dico, eas maxime id egisse, ut haec declararentur:

Estne efficiens in amylum diastasis, ex malto intosto orta, altera atque diastasis ex malto tosto?

Oriuntur ex amylo, quod ex diversis materiis, ut exemplo utar, ex solanis tuberosis, hordeo, tritico etc. factum est, dextrinum et saccharum in discedente, semperne in eadem constante ratione?

Estne reactio alcoholis amplo modo faciendi eadem ratione atque exiguo.

Denique — utrum fieri potest, diutissima digestione

amyli et diastaseos amylum, omnino in saccharum commutari, aut vis diastaseos consumitur oriente sacchari et dextrini coniunctione constante?

Ad primum dico summam rerum, quam disquisitione de alcohole faciendo ad lucem protulimus. Qua de re quattuor experimenta facta sunt:

I et II cum solanis tuberosis et malto intosto

III et IV cum secali et malto tosto.

Ut melius intelligatur, dicitur, apud experimentum I et II 1600 Kilogrammata solani tuberosi cum 200 Kilogrammatibus malti intosti et respondente quantitate aquae mixta 3 horas apud 50—48° R, digesta esse. Item apud experimentum III et IV 290 Kilogr. malti tosti in farinam mutata et aqua permixta simul tractata. Volumen liquorum erat circiter 1600—1700 literum. Experimentum alcoholis faciendi ferebat, ut post tres horas ratio sacchari faciendi finiretur et totum refrigeratum fermento permisceretur. Proxime igitur ante finem mutationis in saccharum, specimina ad experimentum faciendum capta sunt.

De modo definiendi sacchari et dextrini dici potest haec: Modum definiendi sacchari primum putavimus digestione materiorum amylum habentium et dextrini cum extracto malti frigida via facto fieri posse et hunc modum emolumentum praebere ante aliter usitatum modum calefaciendi acido sulfurico, quod malti extractum in coniunctiones quae essent in corporibus ad experimentum venientibus, Cellulosa etc., quae efficiente acido sulfurico

item ad saccharum faciendum dispositae sunt, multo minorem vim haberet.

Ad hoc conficiendum his verbis ex „Fresenius chemia analytica“ permoti sumus.

„Etiam si per nonnullas horas amylum in gluten farinaceum mutatum cum certa immixta quantitate malti apud circa 60—70° C. digerimus, illud omnino in saccharum mutari potest. Si deinde coustituimus in aequa quantitate extracti malti longius fervefacti saccharum iam exstans, differentia intellegi potest ex amylo factum.“

Frustra studuimus, ut rationes a Fresenio descriptae evenirent, sed numquam potuimus amylum omnino digestione cum extracto malti in saccharum mutare, id quod ex numeris analyticis serius scribendis et conclusionibus ex eis sequentibus intelligi potest. Necessarium igitur erat, nobis redire in rationem mutationis amyli in saccharum acido sulfurico.

Ex multis definitionibus, quas ea de re confecimus dicere possumus, fieri quidem posse, si provisionibus quibusdam utimur, ut amylum, si fervefacimus acido sulfurico, omnino et sine dissociatione in saccharum mutaretur, maxime autem necessarium esse, si certas summas assequi volumus, ut has provisiones accurate sequamur. Nnmerandae sunt in eis acidi sulfurici quantitas, qua ad mutandum amylum in saccharum utendum est et temperatio, in qua inversio fit.

Longum est, cetera experimenta, quae ea de re fecimus, in extenso hic describere; in ampliore opere id

facere in animo habeo; summam solum ostendere volo, in omnibus casibus ad mutandum 1 gramma amyli in saccharum $1^1/_2$ C. C. acidi sulfurici quod pro litro 160 grammata hydrati acidi sulfurici continebat, suffecisse. Temperationem mutandi aptissimam 110° Cels. invenimus. Itaque necessarium est, amylum in saccharum mutandum in tubum vitri includere et in balneo oleoso calefacere. Sin autem acido sulfurico sub ordinaria pressione fervemus, demum post diutissimum tempus fieri potest, ut formatio sacchari omnino conficiatur; vel temperatione usque 105° C. formatio sacchari etiam diutissimum tempus postulat. Contra calefactio maior quam 110° C., si vere facimus, vitanda est, nam supra hanc temperationem saccharum se secernit, formans materias humosas. De tempore, quod in temperatione 110° Cels. ad saccharum formandum sufficit, ex nostris experimentis maxime dici potest, calefactionem circiter per 6 horas suffecisse, sed etiam necessariam fuisse, ut assequerentur 110° C. Diutiorem calefactionem autem secretio sacchari secuta est. Itaque certo numquam vitare poterimus ut de una ratione uno tempore varia experimenta faciautur atque rectum habere oportet eum numerum, qui ex duabus definitionibus, quarum sacchari quantitas apud diutiorem calefactionem constans restabat, evenit. Sin igitur variae definitiones fieri non possunt, commendamus calefactionem per VI horas temperatione 110° C.

Restat, ut post calefactionem liberum acidum sul-

furicum alcali saturetur et saccharum in solutione exstans solutione Fehlingiana, aut pondere cupri oxydulati aut via volumenometrica inveniatur. Invenimus, ambas rationes satis consentientes numeros praebere. Saturationem liberi acidi sulfurici effecimus initio soluta quantitate natri carbonici; sed cum videremus, hac re sacchari solutionem ante calefactam altius tingi, substituimus natrum carbonicum baryta carbonica aut plumbo carbonico et vitavimus hoc modo colorem molestuum qui obstat viae volumenometricae.

Sed jam satis verba fecisse mihi videor de modo sacchari destinandi ex amylo. Si dextrinum in quantitate sacchari et dextrini destinare volumus, quaerimus primum vim illius solutae quantitatis saccharo jam extante, deinde mutamus calefactione acido sulfurico facta dextrinum in saccharum et destinamus summam vim sacchari. Subtracta quantitate sacchari, quae primum inventa est, id quod restat, ea quantitas sacchari est, quae ex dextrino oritur, et nunc possumus ratione supra dicta sacchari et dextrini (10:9) quantitatem dextrini differentia invenire.

Sed redeamus ad jam supra inceptam descriptionem experimentorum.

In illis quatuor supra dictis experimentis hae quantitates sacchari et dextrini inveniuntur

	1 Liter liquorum continebat	
	sacchari	dextrini
Exper. I	89.893	86.022 grm.

Exper. II	95.920	79.890 grm.
III	42.680	39.650
IV	41.180	38.690

Unde haec ratio inter saccharum et dextrinum computatur

	saccharum		dextrinum
Exper. I	10	:	9.6
II	10	:	8.3
III	10	:	9.3
IV	10	:	9.4
	10	:	9.15

Aequa quantitas sacchari ad aequam quantitatem dextrini eandem rationem habet, quam 10 : 9.

Ex centum partibus amyli in his experimentis, efficiente diastasi hac quantitates sacchari formabantur:

Exper. I	51.0
II	57.7
III	54.7
IV	54.2
medium	54.4.

Secundum aequationem:

$$2\ C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 2\ HO = C_{12}\ H_{12}\ O_{12} + C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$$

ex centum partibus amyli

55.6 partes sacchari

formari debent. Secundum illas a Schwarzero prolatas disquisitiones formatae erant

50—52 partes sacchari.

Qua de causa inversio in magno opere faciendi alcoholis satis accurate congruit cum opinione, ex amylo praeter unam partem sacchari unam partem dextrini formari, ut a Schwarzero indicatum est.

In una tamen ratione eventus meorum experimentorum ab eventibus Schwarzeri declinant, quod enim apud Schwarzerum temperationibus calidioribus quam 60° C. non, ut nos invenimus, una pars sacchari ad unam partem sed una pars sacchari ad duas partes dextrini formari dicuntur.

In disquisitionibus, quas tractamus, semper temperatione 52° R. = 65° Celsii inversio incepta est quamquam temperatio postea usque ad 48° R. se inclinavit et tamen ea sacchari ratio formata erat, quam Schwarzerus dixit modo temperatione frigidiore quam 60° C. ori. Qua de causa puto, fines, in quibus formatio sacchari in minore ratione exsistit promovendum, esse. Schwarzerus quoque alio loco concessit, ultima temperatione 60° C. nimis accurate non utendum esse.

Ceterum celari non potest opiniones, quae de efficientia diastaseos in amylum sunt, magnis in tenebris occultas esse et magnam earum partem experimentorum fudamento egere. Oportet modo, indicia et locos librorum ut: Otto, de operibus rusticis; Kékulé de organica chemia; Limpricht de organica chemia, comparari et in quaque fere re contradictiones investigabuntur Ego quidem haec modo proferam:

Ita Kékulé dicit in illo libro, qui inscribitur orga-

nica Chemia, volum II, pag. 386: „Diastasis amylum in formam dextrini et dextrosi (ad dextram vertens saccharum) redigit. Musculus quidem dixit dextrinum et dextrosum ratione 2 dextrini et 1 dextrosi oriri, et quidem diutius efficiente fermento extremo dextrinum omnino in destrosum mutatur.

Deinde Limprichtius de organica chemia pag. 587: Musculus ex experimentis suis concludit, apud formationem alcoholis ex amylum habentibus substantiis modo tertiam partem amyli in alcoholem mutari posse. Cui rei summae usuum contradicunt. Cum ex illis experimentis diastasis in secretum amylum revera modo secundum supra dictam aequationem vim habere videatur, oportet in amylum, quod, ut exemplo utar, in solano tuberoso in coniunctione cum substantiis cellolosis etc. est, aliter vim habere, i. e. id omnino in saccharum mutare posse.

Denique Otto: de operibus rusticis, 6 serie pag. 10, vol. 2.

Ex experimentis Musculi diastasis amylum in gummi et saccharum ratione ut 2 = 1 secernere dicitur; contra exstitit Payen, qui affirmat, majorem quantitatem sacchari oriri posse. Etiam Balling dicit, evenire in mutatione quantitatem quae circiciter $^1/_3$ partem dextrini et $^2/_3$ partes sacchari continet, mutationem dextrini in saccharum, diastasi diutius calefaciente, non fieri, dum saccharum adsit; quo remoto, gummi in saccharum mutari, quod quidem magna cum admiratione vidimus ne-

que demonstrare possumus, Payeno comprobante, negante Musculo.

Quibus intellectis, dubium vero est, num recte putent, qui dicant diastasim temperatione appropinquante ad 60° R. plus gummi, appropinquante illa ad 48° R. plus sacchari formare atque, quo sit maior extenuatio liquoris, eo plus formari sacchari."

Cum primum oculos vertamus ad illa a Kékulé citata indicia Musculi, amylum permanente vi diastaseos omnino in saccharum mutari posse, studuimus ad eandem summam maxime variis rationibus venire, quod assequi non potuimus.

Ad exemplum haec experimenta enumeramus: 4.409 grm. amyli sicci ex tritico primum cum 50 C. C. extracti malti (50 grm. malti ad 1 litrum aquae) 4 horas temperatione 60° Cels. digeruntur et formant 2,155 grm. sacchari (subtracto saccharo in malto extante) = 48,88%. Volumen liquoris erat 1000 C. C. Putavimus, quantitatem malti comparatam cum amyli quantitate minorem fuisse, itaque digerebamus 5 grm. sicci amyli cum duplici quantitate extracti malti, duplicis concentrationis; post 4 horas orta erant sacchari 2,585 grm. = 51,7%. Volumen fuit 1000 C. C. Apertum ut fieret, utrum, si diutius digereretur, aliud eveniret, horas octo eadem ratione digestum cum esset, eadem illa sacchari multitudo 2,585 grm. = 51. 7 Proc. evenit. Quamquam igitur diutius digerebatur, tamen sacchari multitudo non crevit.

Tum maltum pro amylo auctum cum esset, 2 grm. amyli digesta cum 100 CC. malti extracti concentrati efficiebant 1,025 grm. sacchari = 51,3 (Volumen 500 CC.) Denique ne unum quidem gramma amyli ea, quae modo dicta est, malti multitudine in saccharum mutari poterat, nam non plus sacchari efficiebat 0,51 grammate = 51 proc. (Volumen 300 CC.)

Nulla ratione summa malti, quae supererat, plus 51 ad 52 procentis sacchari efficere potuerat.

Idem evenit cum maltum solum 60 — 65° cum aqua digereretur, ita ut diastasis, quae erat nisi ad amylum ipsius hordei grani vim habere non posset.

Qua in re hi numeri evenerunt: 5 grammata malti viridis cum 100 C. C. aquae aestu 60° Cels. horas sex digesta 1,8553 grammata sacchari efficiebant et postquam cum acido sulphurico calefacta sunt 3,4076. Facta igitur erant 57,0 partes sacchari

43,9 „ dextrini.

Duo alia experimenta cum fierent, 5 grammata malti cum 100 CC. aquae aequum tempus digesta efficiebant:

Experimentum I.	1,47246	gram.	sacchari
	1,11800	„	dextrini
Experimentum II.	1,4150	„	sacchari
	1,1178	„	dextrini

Vel per centum partes:

Experimentum I.	56,8	partes	sacchari.
	43,2	„	dextrini

Experimentum II. 55,9 „ sacchari
44,1 „ dextrini.

Itaque ratio sacchari et dextrini si amylum hordei adhibebatur non alia erat, quam si tritici amylum adhibebatur, semperque saccharum atque dextrinum aequa fere ratione ut 1 = 1 formatum erat. Unum denique experimentum digerendo malti extractum via frigida paratum per se ipsum factum est. Extractum malti frigida via paratum, cum diastasis jam ordinari temperatione ad amylum solventem habeat vim, multitudinem quandam sacchari dextrinique continet. At certe diastasis tali in extracto maxime superest, et si omnino amylum diastasi movente prorsus in saccharum mutari potest, hoc tali extracto digerendo fieri debebat.

Extractum igitur aquosum ex 10 grammatibus malti intosti paratum in 1000 CC. 0,719 grm. sacchari continebat; 500 CC. ejusdem liquoris, quae eam ob causam 0,3595 grm. sacchari continebant, horas duodecim temperatione 60 – 65° Cels. digerebantur et in tali solutione saccharum constitutum est. Itaque hae 500 CC. 0,35965 grm. contra 0,3595 in solutione ante digestionem continebant, saccharique multitudo ne minimam quidem amplificationem acceperat. Ratio sacchari ad dextrinum in extracto frigide parato rursus eadem erat, de qua supra verba fecimus. Dextrinum quamquam hoc in experimento non est constitutum, tamen, cum alia omnia, quaein erant, reperiantur, ex differentia accurate fere et exigue computari potest. Aquosum enim

extractum 100 partium malti intosti, de quo supra dictum est, partes solutiles continebat:

16,88

quae quidem 16,88 partes constant ex:

3,79	partibus	corporum albuminosorum
1,88	„	cineris
6,61	„	sacchari
4,60	„	dextrini (differentia).
16,88		

Quo in extracto sacchari ad dextrinum ratio est

58,9 partes sacchari

41,1 „ dextrini.

Omnium quae supra memoravimus experimentorum summam si complectimur, primum id, quod nonnullis dictum est, amylum diastasi prorsus in saccharum mutari negare nos posse ac refellere putamus.

Nos quidem multa ratione varioque tempore amylum extracto malti prorsus in saccharum mutare non potuimus, omnia autem experimenta maxime eo consentiunt, praeter saccharum ex amylo semper multitudinem dextrini satis sibi constantem, nostris in experimentis inter 43—49 proc fluctuantem, formari, quae augeri non potest, dum aequa sacchari multitudo, quae una evenit, ne ex soluta mole educta sit. Quod id attinet summum ponderis experimento illi afferimus, in quo in malti extracto, frigide parato, quamquam duodecim digereretur horas, tamen sacchari multitudo ne minime quidem augebatur.

Eadem nostra experimenta, variam concentrationem ad modum inversionis minime valere demonstrant. Non referebat, utrum 5 grm. amyli in unum litrum aquae, an unum gramma amyli in aequam multitudinem aquae digerebantur. Ratio porro dextrini saccharique eadem erat, cum 5 grm. amyli 100 solum aquae et necessaria malti multitudine digererentur, quid quod in liquoribus multo magis concentratis eadem ratio reperiebatur. Quod ut affirmemus, iis numeris utemur, quos reperimus in experimentis, quae, ut alcohol efficeremus, facta sunt. Quae quidem, etiam in 20 fere proc. sacchari dextrinique solutis, rationem sacchari ad dextrinum eandem fuisse, monstrant. Media enim ratio sacchari et dextrini quatuor experimentorum erat ut:

54,4 sacchari
45,6 doctrini.

Et quamquam maxime augebatur multitudo malti extracti tamen differentem eventum proferre minime poterat; et denique illud afferendum nobis videtur, in experimentis, quae fecimus nihil retulisse, num malti extractum ex tosto vel intosto paratum esset malto et num amylum ex variis materiis, sive hordeo, sive secali, seu tritico, seu solano tuberoso factum esset.

Ex iis, quae dixiums, nobis constituendum videtur esse, si temperatio usque ad 60° Celo. adsit, qua in temperatione malti vis recta est designanda, in omnibus rationibus saccharum et dextrinum aequa fere ratione ut 1:1 nasci atque hoc dextrinum etiam magna diastaseos

abundantia, in majore vel minore concentratione etiam in diutissima efficientia in saccharum perduci non posse. Interroganti, utrum majore temperatione vis diastaseos, ut auctoritate Schwarzerii nobis suscipiendum est, alio modo fiat, an in hac temperatione vis diastaseos imperfecta sit, quam rem accipere propensi esse possumus, respondeo, experimenta mea ad eam rem dijudicandam, sane quidem doleo, materiam non affere.

Etiam Limprichtii, quam supra demanstravi, sententiae, diastastin in amylum variam habere vim, prout amylum separatum, disjunctum, id est purum, liberum ab aliis rebus, aut in materiis rudibus, in solauis tuberosis, in granis frumenti, substantia cellulari aliisque rebus attactum vi diastaseos exponatur, atque hoc modo omnino in saccharum traduci posse, contradicendum nobis videtur esse. Qua in re quatuor illis experimentis, ut alcohol faceretur habitis, saepius jam commemoratis utimur, ex quibus saccharum dextrinumque eadem ratione quam si exiguis agatur formari elucet. Limprichtius eam ad sententiam usu et experientia commotus est, quae doceret, cura recte adhibita majorem, alcoholis multitudinem effici, quam quae saccharo ex amylo elato responderet. At quae ex usu nostrisque experimentis eveniunt alio quoque modo cum artis et disciplinae experimentis consentire nobis videntur, si ponimus, in fermentatione vim diastaseos manere, ac per fermentationem eodem modo, quo saccharum evertatur, dextrinum in saccharum mutari, itaque perfici, ut et ipsum et

fermentare et alcohol formare possit. Fieri potest, hac in re fermenti partes albaminosas, solutas alicujus momenti esse.

Itaque satis multis verbis expositum putamus esse, quantam diastasis ad amylum habeat vim. Et quae hoc in opusculo momenti alicujus esse visa sunt, disquisitione, quam proximo tempore incipere nobis proposuimus, melius perquirere atque in publicum proferre non negligemus.